

MENU

SEARCH

INDEX

1/1



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: 09151295

(43)Date of publication of application: 10.06.1997

(51)Int.Cl.

C08L 53/02  
C08L 53/02  
C08L 53/02  
C08K 3/00  
C08K 5/00  
C08K 5/01  
C08K 5/14  
C08L 23/00  
C08L 23/00  
C08L 23/00  
C08L 57/02

(21)Application number: 07331224

(71)Applicant:

RIKEN VINYL KOGYO KK

(22)Date of filing: 28.11.1995

(72)Inventor:

TASAKA MICHIHISA

(54) THERMOPLASTIC ELASTOMER RESIN COMPOSITION AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a nonsticky thermoplastic elastomer resin composition excellent in rubber properties such as compression set, mechanical strengths and moldability.

**SOLUTION:** This thermoplastic elastomer resin composition comprises 100 pts.wt. block copolymer composed of at least two blocks of a polymer based on a vinylaromatic compound and at least one block of a polymer based on a conjugated diene and/or a hydrogenated block copolymer obtained by hydrogenating the block copolymer, 20-300 pts.wt. non-aromatic softener for rubber, 10-100 pts.wt. hydrogenated petroleum resin, 1.0-100 pts.wt. peroxide-crosslinkable olefin resin and/or a copolymer rubber containing it, 10-150 pts.wt. peroxide-decomposable olefin resin and/or copolymer containing it and 0.1-3.0 pts.wt.

<http://www2.ipdl.jpo-miti.go.jp/dbpweb/connecter/guest/DBPquery/ENGDB/wdispaj> 99/11/19

## Searching PAJ

organic peroxide.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 27.05.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

---

Copyright (C); 1998 Japanese Patent Office

**MENU**

**SEARCH**

**INDEX**

<http://www2.ipdl.jpo-miti.go.jp/dbpweb/connecter/guest/DBPquery/ENGDB/wdispaj> 99/11/19

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-151295

(43) 公開日 平成9年(1997)6月10日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 53/02	LLY		C 0 8 L 53/02	LLY
	LLV			LLV
	LLW			LLW
C 0 8 K 3/00			C 0 8 K 3/00	
5/00			5/00	

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-331224

(22) 出願日 平成7年(1995)11月28日

(71) 出願人 000250384

理研ビニル工業株式会社

東京都中央区日本橋本町3丁目11番5号

(72) 発明者 田坂 道久

東京都中央区日本橋本町3丁目11番5号

理研ビニル工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 松井 光夫

(54) 【発明の名称】 熱可塑性エラストマー樹脂組成物及び該組成物の製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 圧縮永久歪等のゴムの特性にれ、機械強度及び成形加工性に優れ、ベタツキのない熱可塑性エラストマー樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 (a) ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック A の少なくとも 2 個と、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック B の少なくとも 1 個とからなるブロック共重合体、及び／又はこれを水素添加して得られる水添ブロック共重合体 100 重量部、(b) 非芳香族系ゴム用軟化剤 20～300 重量部、(c) 水添石油樹脂 10～100 重量部、(d) パーオキサイド架橋型オレフィン系樹脂、及び／又はそれを含む共重合体ゴム 1.0～100 重量部、(e) パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂、及び／又はそれを含む共重合体 10～150 重量部、及び有機パーオキサイド 0.1～3.0 重量部を含む熱可塑性エラストマー樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAの少なくとも2個と、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBの少なくとも1個とからなるブロック共重合体、及び／又はこれを水素添加して得られる水添ブロック共重合体 100重量部

(b) 非芳香族系ゴム用軟化剤 20～300重量部

(c) 水添石油樹脂 10～100重量部

(d) パーオキサイド架橋型オレフィン系樹脂、及び／又はそれを含む共重合体ゴム 1.0～100重量部

(e) パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂、及び／又はそれを含む共重合体10～150重量部、及び有機パーオキサイド0.1～3.0重量部を含む熱可塑性エラストマー樹脂組成物

【請求項2】 更に、(f) 無機充填剤 0～100重量部を含む請求項1に記載の熱可塑性エラストマー樹脂組成物。

【請求項3】 更に、エチレン性不飽和基を有するモノマーである架橋助剤0.1～10重量部を含む請求項1又は2に記載の熱可塑性エラストマー樹脂組成物。

【請求項4】 (a) ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAの少なくとも2個と、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBの少なくとも1個とからなるブロック共重合体、及び／又はこれを水素添加して得られる水添ブロック共重合体 100重量部

(b) 非芳香族系ゴム用軟化剤 20～300重量部

(c) 水添石油樹脂 10～100重量部

(d) パーオキサイド架橋型オレフィン系樹脂、及び／又はそれを含む共重合体ゴム 1.0～100重量部

(e) パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂、及び／又はそれを含む共重合体10～150重量部を含む熱可塑性エラストマー樹脂組成物の製造方法において、成分

(a)、成分(b)、成分(c)、成分(d)の少なくとも一部、及び成分(e)の少なくとも一部を、有機パーオキサイドの存在下にて熱処理して架橋せしめ、ついでこの架橋物と成分(e)の残部又は成分(d)及び

(e)の残部とを配合することを特徴とする熱可塑性エラストマー樹脂組成物の製造方法。

【請求項5】 更に、(f) 無機充填剤 0～100重量部を任意の段階で配合する請求項4に記載の製方法。

【請求項6】 成分(e)のうち少なくとも3重量部が有機パーオキサイド存在下での熱処理に付され、かつ少なくとも5重量部が該熱処理後に配合される請求項4又は5に記載の製造方法。

【請求項7】 成分(d)の少なくとも半分が上記熱処理に付される請求項4乃至6のいずれか一つに記載の製造方法。

【請求項8】 架橋を、エチレン性不飽和基を有するモノマーである架橋助剤の存在下に行う、請求項4乃至7のいずれか一つに記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、柔軟性に富み、耐熱変形特性、機械的強度および成形加工性に優れ、ベタツキのない新規な超軟質熱可塑性エラストマー樹脂組成物、及び該組成物の製造方法に関するものである。本発明の樹脂組成物はまた、熱可塑性エラストマー（ポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ビニル芳香族系樹脂）の柔軟性付与剤としての効果もある。本発明における超軟質とは、JIS K 6301 A硬度 30以下のものあるいはJIS S 6050 C硬度 55以下のものを指す。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、ゴムの材料であって、加硫工程を必要とせず、熱可塑性樹脂と同様な成形加工性を有する熱可塑性エラストマー樹脂が、自動車部品、家電部品、電線被覆、履物、雑貨などの分野で注目されている。

【0003】 このような熱可塑性エラストマー樹脂には、現在、ポリオレフィン系、ポリウレタン系、ポリエステル系、ポリスチレン系、ポリ塩化ビニル系などの種々の形式のポリマーが開発され、市販されている。

【0004】 これらのうちで、スチレン・ブタジエン・ブロックコポリマー（SBS）やスチレン・イソブレン・ブロックポリマー（SIS）などのポリスチレン系熱可塑性エラストマー樹脂は、柔軟性に富み、常温で良好なゴム弾性を有し、かつ、これらより得られる熱可塑性エラストマー樹脂組成物は加工性に優れている。

【0005】 しかしながら、これらのポリマーはその分子内に共役ジエンブロックとして二重結合を有しているため、耐熱老化性（熱安定性）および耐候性に問題がある。

【0006】 これを解決するために、スチレンと共役ジエンのブロック共重合体の分子内二重結合に水素添加することによって、熱安定性の向上したエラストマー樹脂組成物を得ることができる。

【0007】 これらの水素添加物を用いた熱可塑性エラストマー樹脂組成物についてはいくつか提案されており例えば、特開昭50-14742号公報、特開昭52-26551号公報などを挙げるができる。そして、それらの改良法として例えば、特開昭58-132032号公報、特開昭58-145751号公報、特開昭59-53548号公報、特開昭62-48757号公報などには水素添加されたスチレン・共役ジエン・ブロック共重合体に炭化水素および $\alpha$ -オレフィン重合体樹脂を配合した組成物或いはその製造方法が開示されている。

【0008】 しかしながら、これらの水素添加ブロック共重合体を用いた従来の熱可塑性エラストマー樹脂組成物はゴムの特性、例えば加熱加圧変形率（圧縮永久歪

み)や高温時のゴム弾性に問題があった。

【0009】この点を改良するものとして、このようなブロック共重合体の水素添加誘導体を含む組成物をシラン変性することによる架橋性組成物、または、このようなブロック共重合体の水素添加誘導体を含む組成物を有機パーオキシサイドの存在下に、架橋させて得られる架橋体が提案されており、例えば、特開昭59-6236号公報、特開昭62-57662号公報、特公平3-49927、特公平3-11291、特公平6-13628に示されている。

【0010】しかしながら、これらの提案によって開示されている水添ブロック共重合体の架橋組成物は高温時、特に100℃における圧縮永久歪みが未だに不十分である。そのため、従来加硫ゴム用途で要求されている性能レベルに到達していないのが現状である。例えば、良好な加工性が得られない、機械強度が低下するなどである。

【0011】また、これらの提案で得られる組成物は、ショアA硬さで40以上のものばかりである。そのため軟化剤の添加量を増量することによって軟化させることが行われているが、かかる場合は、成形品表面がベタツキを生じたり、加熱応力下において軟化剤のブリードアウトを生じ、実用上好ましくないと言う問題点を含んでいるのが現状である。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記欠点のない、柔軟性に富み、耐熱変形特性、機械的強度および成形加工性に優れ、ベタツキのない新規な超軟質熱可塑性エラストマー樹脂組成物を提供しようとするものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するために、本発明は、上記成分(a)～(e)を特定の割合にて配合することを特徴とする。また、本発明は、上記成分(a)～(e)を請求項5に示した如くの方法にて配合することにより、上記課題を解決した優れた熱可塑性エラストマー樹脂組成物を提供する。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の好ましい態様としては、

(1) (a) ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAの少なくとも2個と、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBの少なくとも1個とからなるブロック共重合体、及び/又はこれを水素添加して得られる水添ブロック共重合体 100重量部

(b) 非芳香族系ゴム用軟化剤 20～300重量部

(c) 水添石油樹脂 10～100重量部

(d) パーオキシサイド架橋型オレフィン系樹脂、及び/又はそれを含む共重合体ゴム 1.0～100重量部

(e) パーオキシサイド分解型オレフィン系樹脂、及び/又はそれを含む共重合体10～150重量部、及び有機

パーオキシサイド0.1～3.0重量部を含む熱可塑性エラストマー樹脂組成物、

(2) 更に、(f) 無機充填剤 0～100重量部を含む上記(1)に記載の熱可塑性エラストマー樹脂組成物、

(3) 更に、エチレン性不飽和基を有するモノマーである架橋助剤0.1～10重量部を含む上記(1)又は(2)に記載の熱可塑性エラストマー樹脂組成物を挙げることができる。

【0015】また、本発明の好ましい態様としては、

(4) (a) ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAの少なくとも2個と、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBの少なくとも1個とからなるブロック共重合体、及び/又はこれを水素添加して得られる水添ブロック共重合体 100重量部

(b) 非芳香族系ゴム用軟化剤 20～300重量部

(c) 水添石油樹脂 10～100重量部

(d) パーオキシサイド架橋型オレフィン系樹脂、及び/又はそれを含む共重合体ゴム 1.0～100重量部

(e) パーオキシサイド分解型オレフィン系樹脂、及び/又はそれを含む共重合体10～150重量部を含む熱可塑性エラストマー樹脂組成物の製造方法において、成分(a)、成分(b)、成分(c)、成分(d)の少なくとも一部、及び成分(e)の少なくとも一部を、有機パーオキシサイドの存在下にて熱処理して架橋せしめ、ついでこの架橋物と成分(e)の残部又は成分(d)及び(e)の残部とを配合することを特徴とする熱可塑性エラストマー樹脂組成物の製造方法、

(5) 更に、(f) 無機充填剤 0～100重量部を任意の段階で配合する上記(4)に記載の製造方法、

(6) 成分(e)のうち少なくとも3重量部が有機パーオキシサイド存在下での熱処理に付され、かつ少なくとも5重量部が該熱処理後に配合される上記(4)又は(5)に記載の製造方法、

(7) 成分(d)の少なくとも半分が上記熱処理に付される上記(4)乃至(6)のいずれか一つに記載の製造方法、

(8) 架橋を、エチレン性不飽和基を有するモノマーである架橋助剤の存在下に行う、上記(4)乃至(7)のいずれか一つに記載の製造方法を挙げることができる。

【0016】本発明は、上記方法により、従来の熱可塑性エラストマー樹脂組成物に比べ優れたゴムの特性、機械的強度を有し、ベタツキのない樹脂組成物を提供するものである。また本発明の樹脂組成物から得られる成形品は外觀が優れたものである。

【0017】以下、各成分について詳細に説明する。

(a) 成分 ブロック共重合体

本発明の成分(a)は、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAの少なくとも2個と、共役ジエン化

化合物を主体とする重合体ブロックBの少なくとも1個とからなるブロック共重合体又はこれを水素添加して得られるもの、あるいはこれらの混合物であり、例えば、A-B-A、B-A-B-A、A-B-A-B-Aなどの構造を有するビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体あるいは、これらの水素添加されたもの等を挙げることができる。上記(水添)ブロック共重合体(以下、(水添)ブロック共重合体とは、ブロック共重合体及び/又は水添ブロック共重合体を意味する)は、ビニル芳香族化合物を5~60重量%、好ましくは、20~50重量%含む。ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAは好ましくは、ビニル芳香族化合物のみから成るか、またはビニル芳香族化合物50重量%超、好ましくは70重量%以上と(水素添加された)共役ジエン化合物(以下、(水素添加された)共役ジエン化合物とは、共役ジエン化合物及び/又は水素添加された共役ジエン化合物を意味する)との共重合体ブロックである。(水素添加された)共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBは好ましくは、(水素添加された)共役ジエン化合物のみから成るか、または(水素添加された)共役ジエン化合物50重量%超、好ましくは70重量%以上とビニル芳香族化合物との共重合体ブロックである。これらのビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックA、(水素添加された)共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBのそれぞれにおいて、分子鎖中のビニル化合物または(水素添加された)共役ジエン化合物の分布がランダム、テーパード(分子鎖に沿ってモノマー成分が増加または減少するもの)、一部ブロック状またはこれらの任意の組合せでなっている。ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックA或いは(水素添加された)共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBが2個以上ある場合には、それぞれが同一構造であっても異なる構造であってもよい。

【0018】(水添)ブロック共重合体を構成するビニル芳香族化合物としては、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-第3ブチルスチレンなどのうちから1種または2種以上が選択でき、中でもスチレンが好ましい。また共役ジエン化合物としては、例えば、ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンなどのうちから1種または2種以上が選ばれ、中でもブタジエン、イソプレンおよびこれらの組合せが好ましい。

【0019】共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBにおけるマイクロ構造は任意に選ぶことができる。ブタジエンブロックにおいては、1,2-マイクロ構造が20~50%、特に25~45%が好ましい。ポリイソプレンブロックにおいては、該イソプレン化合物の70~100重量%が1,4-マイクロ構造を有し、かつ該イソプレン化合物に基づく脂肪族二重結合の少なくとも9

0%が水素添加されたものが好ましい。

【0020】上記した構造を有する本発明に供する(水添)ブロック共重合体の重量平均分子量は好ましくは5,000~1,500,000、より好ましくは10,000~550,000、さらに好ましくは100,000~550,000、特に好ましくは10,000~400,000の範囲である。分子量分布(重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn))は好ましくは10以下、更に好ましくは5以下、より好ましくは2以下である。(水添)ブロック共重合体の分子構造は、直鎖上、分岐状、放射状あるいはこれらの任意の組合せのいずれであってもよい。

【0021】これらのブロック共重合体の製造方法としては数多くの方法が提案されているが、代表的な方法としては、例えば特公昭40-23798号公報に記載された方法により、リチウム触媒またはチーグラ型触媒を用い、不活性溶媒中にてブロック重合させて得ることができる。上記方法により得られたブロック共重合体に、不活性溶媒中で水素添加触媒の存在下にて水素添加することにより水添ブロック共重合体を得られる。

【0022】上記(水添)ブロック共重合体の具体例としては、SBS、SIS、SEBS、SEPS等を挙げることができる。本発明において、特に好ましい(水添)ブロック共重合体は、スチレンを主体とする重合体ブロックAと、イソプレンを主体としかつイソプレンの70~100重量%が1,4-マイクロ構造を有し、かつ該イソプレンに基づく脂肪族二重結合の少なくとも90%が水素添加されたところの重合体ブロックBとからなる重量平均分子量が50,000~550,000の水添ブロック共重合体である。更に好ましくは、イソプレンの90~100重量%が1,4-マイクロ構造を有する上記水添ブロック共重合体である。

#### 【0023】(b)成分 非芳香族系ゴム用軟化剤

本発明の成分(b)としては、非芳香族系の鉱物油または液状もしくは低分子量の合成軟化剤を用いることができる。ゴム用として用いられる鉱物油軟化剤は、芳香族環、ナフテン環およびパラフィン鎖の三者の組み合わせられた混合物であって、パラフィン鎖炭素数が全炭素数の50%以上を占めるものをパラフィン系とよび、ナフテン環炭素数が30~40%のものはナフテン系、芳香族炭素数が30%以上のものは芳香族系と呼ばれて区別されている。

【0024】本発明の成分(b)として用いられる鉱物油系ゴム用軟化剤は上記区分でパラフィン系およびナフテン系のものである。芳香族系の軟化剤は、その使用により成分(a)が可溶となり、架橋反応を阻害し、得られる組成物の物性の向上が図れないので好ましくない。成分(b)としては、パラフィン系のものが好ましく、更にパラフィン系の中でも芳香族環成分の少ないものが特に好ましい。

【0025】これらの非芳香族系ゴム用軟化剤の性状は、37.8℃における動的粘度が20～500 cSt、流動点が-10～-15℃、引火点(COC)が170～300℃を示す。

【0026】成分(b)の配合量は、成分(a)100重量部に対して、20～300重量部、好ましくは、40～300重量部、更に好ましくは、80～200重量部、より好ましくは100～170重量部である。300重量部を越える配合は、軟化剤のブリードアウトを生じやすく、最終製品に粘着性を与えるおそれがあり、機械的性質も低下せしめる。また、配合量が20重量部未満では、得られる組成物の柔軟性が失われることになる。成分(b)の一部を、パーオキサイド存在下での熱処理の後に配合することもできるが、ブリードアウトを生じる要因となるので好ましくない。成分(b)は、重量平均分子量が100～2,000のものが好ましい。

#### 【0027】(c)成分 水添石油樹脂

本発明で用いる水添石油樹脂としては、水素化石油樹脂、例えば水素化脂肪族系石油樹脂、水素化芳香族系石油樹脂、水素化共重合系石油樹脂及び水素化脂環系石油樹脂、及び水素化テルペン系樹脂が挙げられる。上記水素化石油樹脂は、慣用の方法で製造される石油樹脂を慣用の方法によって水素化することにより得られる。前記石油樹脂とは、石油精製工業、石油化学工業の各種工程で得られる樹脂状物、又は、それらの工程、特にナフサの分解工程にて得られる不飽和炭化水素を原料として共重合して得られる樹脂のことを指し称する。例えば、C<sub>9</sub>留分を主原料とする脂肪族系石油樹脂、C<sub>9</sub>留分を主原料とする芳香族系石油樹脂、それらの共重合系石油樹脂、及び脂環系石油樹脂等を挙げることができる。好ましい水添石油樹脂は、水素化脂環系石油樹脂であり、その中でも、シクロペンタジエン系化合物とビニル芳香族系化合物とを共重合して、水素添加したものが特に好ましい。

【0028】本発明で用いる水添石油樹脂は、完全水素添加されたものが好ましい。部分的に水素添加されたものは、熱安定性と耐候性の点で劣る傾向にある。成分

(c)の配合量は、成分(a)100重量部に対して10～100重量部、好ましくは10～80重量部である。100重量部を越えると得られた組成物のさらなる軟質化が認められにくくなるばかりでなく、石油樹脂の粘着付与剤としての特徴が顕著になり、且つ組成物の機械的性質が低下する。10重量部未満では、得られた組成物の軟質化が認められない。また、水素添加されていない石油樹脂を用いると、得られた組成物の熱安定性が悪く、本発明の目的を達成できない。

#### 【0029】(d)成分 パーオキサイド架橋型オレフィン系樹脂及び/又はそれを含む共重合体ゴム

本発明の成分(d)としては、パーオキサイドの存在下で加熱処理することによって主として架橋反応を起こ

し、その流動性が低下するものを用いることができる。例えば、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレンの如く、ポリマー密度が0.88～0.94 g/cm<sup>3</sup>の範囲内にあるポリエチレン、あるいはエチレン・プロピレン共重合体ゴム、エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴム等の、オレフィンを主成分とする無定ランダム共重合体の弾性体である。このうちポリエチレンあるいはエチレン・プロピレン共重合体ゴムが好ましく、中でも、直鎖状低密度ポリエチレンは適度な架橋構造が得られる点で特に好ましい。

【0030】例えば成分(d)がゴムの場合には、ムーニー粘度、ML1+4(100℃)は好ましくは10～120、より好ましくは40～100である。ムーニー粘度が10未満のものを用いた場合には、得られるエラストマー組成物のゴムの特性が劣る。また、120を越えたものを用いると成形加工性が悪くなり、特に成形品の外観が悪化する。共重合体中のエチレン含量は5～50重量%が適当である。好ましくは6～20重量%であり、更に好ましくは10～15重量%である。エチレン含量が5重量%より少ないと、得られるエラストマー組成物の柔軟性が不足し、また50重量%より多い場合には機械的強度が低下する。

【0031】用いられるパーオキサイド架橋型オレフィン系樹脂及び/又はそれを含む共重合体ゴムの重量平均分子量は50,000～1,000,000、さらには70,000～500,000の範囲が好ましい。重量平均分子量が50,000未満のパーオキサイド架橋型オレフィン系樹脂及び/又はそれを含む共重合体ゴムを用いた場合には得られるエラストマー組成物はゴムの特性が劣る。また、重量平均分子量が1,000,000を越えるものを用いると成形加工性が悪くなり特に成形品の外観が悪化する。

【0032】成分(d)の配合量は、成分(a)100重量部に対して1.0～100重量部、好ましくは3.0～50重量部である。1.0重量部未満の場合は、得られるエラストマー組成物の機械特性が低下する。100重量部を越えると、得られるエラストマー組成物の柔軟性が低下し、成形加工性が悪化する。

【0033】好ましくは成分(d)の量の少なくとも半分、特に3重量部以上が、パーオキサイド存在下での熱処理前に配合される。残部は該熱処理後に配合され、これによって、後述のように諸物性を調整できる。

#### 【0034】(e)成分 パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂及び/又はそれを含む共重合体

本発明の成分(e)は、得られる組成物中のゴム分散を良好にし、成形品の外観を良好にする効果を有する。成分(e)の配合量は、成分(a)100重量部に対して10～150重量部好ましくは25～100重量部である。10重量部未満では、得られるエラストマー組成物

の成形性が悪化し、150重量部を越えた場合は、得られるエラストマー組成物の柔軟性及びゴム弾性が悪化する。

【0035】本発明の成分(e)として適したパーオキサイド分解型オレフィン系樹脂は、 $^{13}\text{C}$ -核磁気共鳴吸収法によるペンタッド分率において  $\text{rrrr}/\text{lmmmm}$  が20%以上であり、かつ示差走査熱量測定法により求められる融解ピーク温度( $T_m$ )が150℃以上及び融解エンタルピー( $\Delta H_m$ )100J/g以下のものである。好ましくは、 $T_m$ が150℃~167℃、 $\Delta H_m$ が25mJ/mg~83mJ/mgの範囲のものである。結晶化度は $T_m$ 、 $\Delta H_m$ から推定することができる。 $T_m$ 及び $\Delta H_m$ が上記範囲以外のものでは、得られるエラストマー組成物の、100℃以上におけるゴム弾性が改良されない。

【0036】パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂は、次の2種類を組み合わせる用いるのが好ましい。架橋反応前に配合するパーオキサイド分解型オレフィン系樹脂は、高分子量のホモ型のポリプロピレン、例えばアイソタクチックポリプロピレンやプロピレンと他の少量の $\alpha$ -オレフィン例えばエチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン等との共重合体が好ましい。該樹脂のMFR(ASTM-D-1238、L条件、230℃)は、好ましくは0.1~10g/10分、より好ましくは0.1~5g/10分、更に好ましくは0.1~3g/10分である。

【0037】架橋反応後に配合するパーオキサイド分解型オレフィン系樹脂は、良流動性のブロック、ランダム、ホモタイプのPPの1以上、例えばアイソタクチックポリプロピレン、又はプロピレンと他の少量の $\alpha$ -オレフィン例えばエチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン等との共重合体が好ましい。該樹脂のMFRは、好ましくは5~200g/10分、より好ましくは8~150g/10分、更に好ましくは10~100g/10分である。

【0038】架橋反応前に配合する場合、パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂のMFRが0.1g/10分未満では、得られるエラストマーの成形性が低下し、MFRが10g/10分を越えると、得られるエラストマー組成物のゴム弾性が悪化するので好ましくない。

【0039】架橋反応後に配合する場合、パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂のMFRが5g/10分未満では、得られるエラストマーの成形性が低下し、MFRが200g/10分を越えると、得られるエラストマー組成物のゴム弾性が悪化するので好ましくない。

【0040】成分(e)の配合量は、成分(a)100重量部に対して10~150重量部、好ましくは20~80重量部である。10重量部未満では成形性が悪化し、150重量部を越えると、得られるエラストマー組成物の硬度が高くなりすぎて柔軟性が失われ、ゴムの

感触の製品が得られない。

【0041】この他に、数平均分子量( $M_n$ )が25,000以上で、かつ重量平均分子量( $M_w$ )と数平均分子量( $M_n$ )との比( $M_w/M_n$ )が7以下の沸騰ヘプタン可溶性ポリプロピレンとメルトインデックスが0.1~4g/10分の沸騰ヘプタン不溶性ポリプロピレンとからなるパーオキサイド分解型オレフィン系樹脂、極限粘度 $[\eta]$ が1.2dl/g以上の沸騰ヘプタン可溶性ポリプロピレンと極限粘度 $[\eta]$ が0.5~9.0dl/gの沸騰ヘプタン不溶性ポリプロピレンとからなるパーオキサイド分解型オレフィン系樹脂を用いることもできる。

【0042】本発明において、成分(e)の少なくとも一部、好ましくは少なくとも3重量部が有機パーオキサイド存在下での熱処理に付され、そして成分(e)の残部、好ましくは少なくとも5重量部が該熱処理後に配合されることが望ましい。このように成分(e)を分割して加えることにより、各成分が均一に分散するので、成形品の表面でのベタツキがなくなるとともに成形性が良好になる。

【0043】架橋反応前に配合する量(X)と架橋反応後に配合する量(Y)の割合は、 $X < Y$ にした方が、より優れたゴム弾性を有した樹脂が得られるので好ましい。上記添加割合X、Yは、射出成形、押出成形などのそれぞれの最終成形方法によって決定することができる。

#### 【0044】(f)成分 無機充填剤

必要に応じて成分(f)として、無機充填剤を配合することができる。この充填剤は成形品の圧縮永久歪みなど一部の物性を改良する効果のほかに、増量による経済上の利点を有する。慣用の無機充填剤を満足に用いることができるが、例えば、炭酸カルシウム、タルク、水酸化マグネシウム、マイカ、クレー、硫酸バリウム、天然けい酸、合成けい酸(ホワイトカーボン)、酸化チタン、カーボンブラックなどがある。これらのうち、炭酸カルシウムあるいはタルクが特に好ましい。

【0045】成分(f)の配合量は、成分(a)100重量部に対して、0~100重量部、好ましくは0~60重量部である。100重量部を越えるものは得られるエラストマー組成物の機械的強度の低下が著しく、かつ、硬度が高くなって柔軟性が失われ、ゴムの感触の製品が得られなくなるので好ましくない。

#### 【0046】有機パーオキサイド

本発明で用いられる有機パーオキサイドとしては、例えば、ジクミルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシ-3、1,3-ビス(tert-ブチルパーオキシ)ソプロピルベンゼン、1,1-ビス(tert-ブチ



ルパーオキシ) - 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、*n*-ブチル-4, 4-ビス(*tert*-ブチルパーオキシ) バレレート、ベンゾイルパーオキサイド、*p*-クロロベンゾイルパーオキサイド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、*tert*-ブチルパーオキシベンゾエート、*tert*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジアセチルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、*tert*-ブチルクミルパーオキサイドなどを挙げることができる。

【0047】これらのうち、臭気性、着色性、スコーチ安定性の点で、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-(*tert*-ブチルパーオキシ) ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-(*tert*-ブチルペルオキシ) ヘキシン-3が最も好ましい。

【0048】パーオキシサイドの添加量は、パーオキシサイドの添加時における成分(a)～(f)からなる組成物100重量部に対して0.1～3.0重量部の範囲が好ましく、さらに好ましくは0.5～2.5重量部であり、より好ましくは1.0～2.5重量部である。0.1重量部未満では、必要とする架橋が得られない。3.0重量部を越えると架橋が進みすぎて、架橋物の分散が悪くなる。

【0049】本発明の熱可塑性エラストマー組成物の製造方法においては、有機パーオキシサイドによる部分架橋処理に際し、ジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレートのような多官能性ビニルモノマー、又はエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルメタクリレートのような多官能性メタクリレートモノマーを架橋助剤として配合することができる。このような化合物により、均一かつ効率的な架橋反応が期待できる。

【0050】特に、本発明においては、トリエチレングリコールジメタクリレートが、取扱いやすく、前記被処理品の主成分であるパーオキシサイド架橋型オレフィン系重合体ゴム(d)との相溶性が良好であり、かつパーオキシサイド可溶化作用を有し、パーオキシサイドの分散助剤として働くため、熱処理による架橋効果が均一かつ効果的で、硬さとゴム弾性のバランスのとれた架橋熱可塑性エラストマーが得られるため、最も好ましい。

【0051】本発明で用いられる架橋助剤の添加量は、添加時における成分(a)～(f)からなる組成物100重量部に対して、0.1～10重量部の範囲が好ましく、さらに好ましくは1.0～8重量部であり、より好ましくは2～6重量部であり、架橋助剤の添加量はパーオキシサイドの添加量の約2～2.5倍の割合が好ましい。0.1重量部未満では、必要とする架橋が得られない。10重量部を越えると架橋が進みすぎて、架橋物の分散が悪くなる。

【0052】また、場合により用いられる抗酸化剤としては、2, 6-ジ-*tert*-*p*-ブチル-*p*-クレゾール、2, 6-ジ-*tert*-ブチルフェノール、2, 4-ジメチル-6-*tert*-ブチルフェノール、4, 4-ジヒドロキシジフェニル、トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*tert*-ブチルフェニル)ブタンなどのフェノール系抗酸化剤、ホスファイト系抗酸化剤及びチオエーテル系抗酸化剤などがある。中でも、フェノール系抗酸化剤とホスファイト系抗酸化剤が好ましい。

【0053】抗酸化剤の添加量は、添加時における成分(a)～(f)からなる組成物100重量部に対して、3重量部以下の範囲が好ましく、さらに好ましくは1重量部以下である。また、抗酸化剤は、TPEEなどの耐加水分解性防止のために、後述の製造方法の第一工程に添加するのが好ましい。

【0054】成分(a)～(f)の配合割合は、特に得られる熱可塑性エラストマー組成物の品質に影響する架橋度を考慮して任意に決定される。

【0055】〔製造方法〕本発明の樹脂組成物を製造するための方法における熱処理及び配合を行う手段としては、慣用の方法が満足に使用できる。例えば、以下の3工程により製造することができるが、これに限定されない。

【0056】第一工程において、まず成分(a)、成分(b)、成分(c)、成分(d)の少なくとも一部、及び成分(e)の少なくとも一部、場合により、更に抗酸化剤、光安定剤、着色剤、難燃剤等の各種添加剤及び成分(f)を予め溶融混練する。混練方法としては、ゴム、プラスチックなどで通常用いられる方法であれば満足に使用でき、例えば、一軸押出機、二軸押出機、ロール、バンバリーミキサーあるいは各種のニーダーなどが用いられる。この工程により、各成分が均一に分散された組成物を得ることができる。

【0057】第二工程は、第一工程で得られた組成物に、パーオキシサイドおよび所望により架橋助剤等を加え、更に加熱下に混練して架橋を生じせしめる。このように成分(a)～成分(e)を予め溶融混練してミクロな分散を生じせしめてから、有機パーオキシサイドを加えて架橋を起こすことが、特に好ましい物性をもたらす。この工程は、一般に、二軸押出機、バンバリーミキサー等を用いて混練する方法で行うことができる。上記第一及び第二工程については、単一工程とし、各成分を混合して溶融混練することも可能である。

【0058】第三工程は、第二工程で得られた架橋した組成物に対し、残りの成分を加えて混練する。混練は、一般に、一軸押出機、二軸押出機、ロール、バンバリーミキサーあるいは各種のニーダーなどを用いて行うことができる。この工程で、各成分の分散がさらに進むと同時に、反応が完了する。

【0059】混練方法として、 $L/D$ が47以上の二軸押出機やバンバリーミキサーを使用するとすべての工程を連続的に行なうことができるので好ましい。また、例えば、二軸押出機にて混練する場合、スクリュウの回転数は80~250rpm、好ましくは80~100rpmの条件で行うと各成分が分散が良好で、物性の良好なものを得ることができる。

【0060】混練温度は、第一工程では、各成分が完全に溶融して混合しやすい状態になるように温度設定することが望ましい。第二工程では、有機パーオキサイド、各成分に剪断力がかかり、且つ、反応が均一に進むように温度設定することが望ましい。第三工程では、各成分の混合が進むと同時に、反応が完了するように温度設定することが望ましい。

【0061】成分(a)は、上記第一工程又は遅くとも第二工程で配合することが必要である。これにより、成分(a)の一部が架橋反応を生じ、その結果各成分の分散性が良好になるという効果を生じる。成分(b)、成分(c)は、上記第一工程で配合することが好ましい。成分(b)、成分(c)を第三工程で配合すると、ブリードアウトを生じる要因となり好ましくない。成分

(d)は、全量を第一工程で配合することができるが、加工特性、流動性、機械強度等を調整する目的で、適量を第一工程で配合し残量を第二又は第三工程で配合することもできる。後者の場合には、パーオキサイド存在下で部分架橋した組成物と第二又は第三工程で配合した成分(d)の一部が相溶して組成物中にマイクロ分散し、得られるエラストマー組成物の機械強度等の物性が向上するという効果を有するので好ましい。特に、適量を第一工程で、残部を第二工程で配合するのが好ましい。成分(e)は、上述のごとく、適量を第一工程で配合し残量を第三工程で配合することが好ましい。それにより、パーオキサイド存在下で部分架橋した組成物と第三工程で配合した成分(e)の一部が相溶して組成物中にマイクロ分散し、得られるエラストマー組成物の加工特性、流動性、機械強度等の物性が向上するという効果を有する。成分(f)は、第一工程及び第三工程の、いずれか一方或いは、両者において配合することができる。

【0062】このように架橋して得られた熱可塑性エラストマー組成物の架橋度は、ゲル分率と動的弾性率によって表すことができる。ゲル分率は、試料1gを100メッシュ金網に包み、ソックスレー抽出機を用い、沸騰キシレン中で10時間抽出した後、試料1gに対する残留固形分の重量の割合で表すことができる。動的弾性率は、パラレルプレートを用いた溶融粘弾性の貯蔵弾性率で表すことができる。本発明において、好ましい架橋度は、ゲル分率で30~45重量%、特に35~45重量%、貯蔵弾性率で105~107Paである。この範囲未満では、得られた熱可塑性エラストマー組成物の高温圧縮永久歪み、耐油性が悪い。またこの範囲を越える

と、成形加工性が悪化すると同時に引張特性が低下する。

【0063】このようにして得られた熱可塑性エラストマー組成物は、従来技術によって得られた組成物よりも、各成分が均一にマイクロ分散しているので、圧縮永久歪み、引張強度等の物性が安定して良好な組成物である。

【0064】

【実施例】以下実施例、比較例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。実施例、比較例において用いた評価方法は次の方法によった。

1) 硬さ: JIS K 6301、JIS S6050に準拠し、試験片は6.3mm厚プレスシートを用いた。

2) 引張強さ: JIS K 6301に準拠し、試験片は1mm厚プレスシートを、ダンベルで3号型に打抜いて使用した。引張速度は500mm/分とした。

3) 引張伸び: JIS K 6301に準拠し、試験片は1mm厚プレスシートを、ダンベルで3号型に打抜いて使用した。引張速度は500mm/分とした。

4) 100%伸び応力: JIS K 6301に準拠し、試験片は1mm厚プレスシートを、ダンベルで3号型に打抜いて使用した。引張速度は500mm/分とした。

5) 100%永久伸び: JIS K 6301に準拠し、試験片は1mm厚プレスシートを、ダンベルで3号型に打抜いて使用した。引張速度は500mm/分とした。100%伸長した時点で10分間保持後、チャックを開放し、10分間放置後、標線間の長さを測定した。

6) 反発弾性: BS903に準拠し、試験片は4mm厚さプレスシートを使用した。

7) 圧縮永久歪み: JIS K 6262に準拠し、試験片は6.3mm厚さプレスシートを使用した。70℃×22時間、100℃×22時間、120℃×22時間、140℃×11時間、25%変形の条件にて測定した。

8) テーパー磨耗量: JIS K 7204に準拠し、試験片は3mm厚さプレスシートを使用した。1000回転後の磨耗質量を測定した。

9) スパイラルフロー: 厚さ1mmのスパイラルフロー試験用金型に、樹脂温度220℃、射出圧800kg/cm<sup>2</sup>の条件にて射出成形して、樹脂組成物の流動距離を測定した。

10) 引裂強度: JIS K 6301に準拠し、試験片は2.5mm厚さプレスシートを、ダンベルでB型に打抜いて使用した。引張強度は500mm/分とした。

11) 耐油性: JIS K 6301に準拠し、試験片は1mm厚さプレスシートを、ダンベルで3号型に打抜いて使用した。ASTM2号油を用い、70℃×24

時間の重量変化と体積変化、引張強さ残率、100%伸び応力を測定した。12) 成形性: 80トンの射出成形機で8.5mm×5mm×3mm厚さシートを所定の条件で成形し、デラミネーションや変形がなく、著しく外観を悪化させるようなフローマークがない場合、成形性が良好であるとした。

13) ベトツキ性: 上記成形品について低分子量物のブリードやブルームが見られず、手で触れてもベトツキがない場合、ベトツキ性良好であるとした。

【0065】各成分としては、以下のものを用いた。

成分(a): 水添ブロック共重合体

クラレ社製 セプトン4055

スチレンの含有量: 30重量%

イソブレンの含有量: 70重量%

重量平均分子量: 130,000

分子量分布: 1.3

水素添加率: 90%以上

成分(b): 非芳香族系ゴム軟化剤

出光興産社製 ダイアナプロセスオイルPW-90

種類: パラフィン系オイル

重量平均分子量: 540

芳香族成分の含有量: 0.1%以下

成分(c): 水添石油樹脂

出光石油化学 アイマープ P-140

種類: 水添石油樹脂 C<sub>5</sub>-芳香族系共重合水素添加樹脂

成分(d): パーオキサイド架橋型オレフィン系樹脂

PE-1 出光石油化学社製 V-0398CN

種類: LLDPE

重量平均分子量: 80,000

EP-1 日本合成ゴム社製 EP961SP

種類: EPR

重量平均分子量: 150,000

成分(e): パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂

PP-1 旭化成社製 E1100

種類: PP

MFR: 0.5 g/10分

PP-2 出光石油化学社製 TPO E2640

種類: 低結晶ポリプロピレン

MRF: 2.5 g/10分

PP-3: 三菱油化社製 BC03B

種類: PP

MFR: 30 g/10分

成分(f): 無機充填剤

三共精粉社製 RS400

種類: 炭酸カルシウム

パーオキサイド: 日本油脂社製 パーヘキサ25B

種類: 2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペロオキシ)-ヘキサシ

架橋助剤: 新中村化学社製 NKエステル 3G

種類: トリエチレングリコールジメタクリレート

抗酸化剤: 旭電化社製 PEP-36

【0066】(実施例1) 前記第一〜第三工程に従っ

て、樹脂組成物を製造した。第一工程において、成分

(a)としてセプトン4055を100重量部、成分

(b)としてPW-90を156重量部、成分(d)と

してPE-1(V-0398CN)を4.2重量部、成分(c)としてP-140を21重量部、成分(e)と

してPP-2(E2640)を21重量部、成分(f)としてRS400を10重量部、抗酸化剤としてPEP-

36を0.2重量部用いた。第二工程において、パー

オキサイドとしてパーヘキサ25Bを2.6重量部、架橋助剤としてNKエステル3Gを5.7重量部用いた。

各工程において、以下の温度条件にて2軸混練機をスク

リュー回転100rpmで用いた。第一工程混練温度:

230〜240℃、第二工程混練温度: 180〜220

℃、第三工程混練温度: 200〜220℃。得られた樹

脂の物性を上記評価方法に従って測定した。組成を表1

に示し、結果を表2に示す。

【0067】(実施例2) 成分(c)を42重量部に改

変した以外は実施例1と同様にして、樹脂組成物を

製造し、物性を評価した。組成を表1に示し、結果を表

2に示す。

【0068】(実施例3) 成分(c)を100重量部に

変更した以外は実施例1と同様にして、樹脂組成物を

製造し、物性を評価した。組成を表1に示し、結果を表

2に示す。

【0069】(実施例4) 成分(b)を60重量部に改

変した以外は実施例2と同様にして、樹脂組成物を

製造し、物性を評価した。組成を表1に示し、結果を表

2に示す。

【0070】(実施例5) 成分(b)を230重量部に

変更した以外は実施例2と同様にして、樹脂組成物を

製造し、物性を評価した。組成を表1に示し、結果を表

2に示す。

【0071】(実施例6) 前記第一〜第三工程に従っ

て樹脂組成物を製造した。第一工程において、成分(a)

としてセプトン4055を100重量部、成分(b)と

してPW-90を156重量部、成分(d)としてPE

-1(V-0398CN)を4.2重量部、成分(c)としてP-140を42重量部、成分(e)として、P

P-2(E2640)21重量部、成分(f)としてR

S400を10重量部、抗酸化剤としてPEP-36を

0.2重量部用いた。第二工程において、パーオキサ

イドとしてパーヘキサ25Bを2.6重量部、架橋助剤と

してNKエステル3Gを5.7重量部用いた。第三工程

において、成分(e)としてPP-3(BC03B)を

15重量部を用いた。実施例1と同様にして樹脂組成物

を製造し、物性を評価した。組成を表1に示し、結果を

表2に示す。

【0072】（実施例7）前記第一～第三工程に従って樹脂組成物を製造した。第一工程において、成分（a）としてセプトン4055を100重量部、成分（b）としてPW-90を188重量部、成分（d）としてPE-1（V-0398CN）を4.2重量部、成分（c）としてP-140を21重量部、成分（e）として、PP-2（E2640）21重量部、成分（f）としてRS400を10重量部、抗酸化剤としてPEP-36を0.2重量部用いた。第二工程において、パーオキサイドとしてパーヘキサ25Bを2.6重量部、架橋助剤と

してNKエステル3Gを5.7重量部用いた。実施例1と同様にして樹脂組成物を製造し、物性を評価した。組成を表1に示し、結果を表2に示す。

【0073】（実施例8）成分（c）を42重量部に変更したこと以外は実施例7と同様にして、樹脂組成物を製造し、物性を評価した。組成を表1に示し、結果を表2に示す。

【0074】

【表1】

表 1

	成 分	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
成分（a）	SEPS	100	100	100	100	100	100	100	100
成分（b）	PW-90	158	156	156	125	230	158	188	188
成分（c）	P-140	21	42	100	42	42	42	21	42
成分（d）	PE-1 LLDPE V-0398CN	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2
	EP-1 EPE EP961SP								
成分（e）	PP-1 PP E1100								
	PP-2 TPO E2640	21	21	21	21	21	21	21	21
	PP-3 PP BC03B						15		
成分（f）	RS400	10	10	10	10	10	10	10	10
パーオキサイド		2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
架橋助剤		5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7
抗酸化剤		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

【0075】

【表2】

表 2

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
硬度	(HDA15秒後)	21	19	13	30	13	30	17	15
硬度	(アスカ-C)	49	40	31	59	30	53	37	33
引張強度	(kg/mm <sup>2</sup> )	3.4	3.5	1.0	7.0	0.9	4.8	2.7	3.8
引張伸び	(%)	620	640	580	550	540	650	720	800
100%伸び応力	(kg/mm <sup>2</sup> )	0.7	0.7	0.5	1.0	0.3	1.1	0.5	0.5
100%永久伸び	(%)	6	6	6	7	6	8	6	6
反発弾性率	(%)	73	73	71	85	73	71	73	73
圧縮永久歪み	(70℃×22時間)	29	30	38	33	32	29	28	30
圧縮永久歪み	(100℃×22時間)	32	35	51	39	38	31	34	38
圧縮永久歪み	(120℃×22時間)	40	48	56	48	46	42	48	51
圧縮永久歪み	(140℃×22時間)	51	56	62	50	53	49	57	65
動摩擦係数		0.86	0.87				0.76	0.87	0.86
引張強度	(kg/mm)	12	10				15	10	12
引張強さ残率	(%)	83	82				85	82	81
100%伸び応力	(kg/mm <sup>2</sup> )								
重量変化率	(%)	37	97				35	39	39
体積変化率	(%)	34	94				33	36	36
ゲル分率	(%)	43	43				42	40	37
成形性		良	良	良	良	良	良	良	良
ベタツキ性		良	良	良	良	良	良	良	良
ブリードアウト性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【0076】（実施例9）前記第一～第三工程に従って樹脂組成物を製造した。第一工程において、成分（a）としてセプトン4055を100重量部、成分（b）としてPW-90を188重量部、成分（d）としてPE-1（V-0398CN）を4.2重量部、成分（c）としてP-140を42重量部、成分（e）として、PP-2（E2640）21重量部、成分（f）としてRS400を10重量部、抗酸化剤としてPEP-36を0.2重量部用いた。第二工程において、パーオキサイドとしてパーヘキサ25Bを2.6重量部、架橋助剤としてNKエステル3Gを5.7重量部用いた。第三工程において、成分（e）としてPP-3（BC03B）を25重量部用いた。実施例1と同様にして樹脂組成物を製造し、物性を評価した。組成を表3に示し、結果を表4に示す。

【0077】（実施例10）前記第一～第三工程に従って樹脂組成物を製造した。第一工程において、成分（a）としてセプトン4055を100重量部、成分（b）としてPW-90を188重量部、成分（d）としてPE-1（V-0398CN）を4.2重量部、成分（c）としてP-140を42重量部、成分（e）としてPP-1（V-0398C）を10重量部、成分（f）としてRS400を10重量部、抗酸化剤としてPEP-36を0.2重量部用いた。第二工程において、パーオキサイドとしてパーヘキサ25Bを2.6重量部、架橋助剤としてNKエステル3Gを5.7重量部用いた。第三工程において、成分（e）としてPP-3（BC03B）を10重量部用いた。実施例1と同様にして樹脂組成物を製造し、物性を評価した。組成を表3に示し、結果を表4に示す。

【0078】（実施例11）成分（b）を146重量部に変更した以外は実施例10と同様にして、樹脂組成物を製造し、物性を評価した。組成を表3に示す。結果を表4に示す。

（実施例12）成分（b）を230重量部に変更した以外は実施例10と同様にして、樹脂組成物を製造し、物性を評価した。組成を表3に示す。結果を表4に示す。

（実施例13）前記第一～第三工程に従って樹脂組成物を製造した。第一工程において、成分（a）としてセプトン4055を100重量部、成分（b）としてPW-90を188重量部、成分（d）としてPE-1（V-0398CN）を4.2重量部、成分（c）としてP-140を42重量部、成分（e）としてPP-2（E2640）を60重量部、成分（f）としてRS400を10重量部、抗酸化剤としてPEP-36を0.2重量部用いた。第二工程において、パーオキサイドとしてパーヘキサ25Bを2.6重量部、架橋助剤としてNKエステル3Gを5.7重量部用いた。第三工程において、成分（e）としてPP-3（BC03B）を10重量部用いた。実施例1と同様にして樹脂組成物を製造

し、物性を評価した。組成を表3に示し、結果を表4に示す。

【0079】（実施例14）前記第一～第三工程に従って樹脂組成物を製造した。第一工程において、成分（a）としてセプトン4055を100重量部、成分（b）としてPW-90を188重量部、成分（d）としてPE-1（V-0398CN）を4.2重量部、成分（c）としてP-140を42重量部、成分（e）としてPP-2（E2640）を21重量部、成分（f）としてRS400を10重量部、抗酸化剤としてPEP-36を0.2重量部用いた。第二工程において、パーオキサイドとしてパーヘキサ25Bを2重量部、架橋助剤としてNKエステル3Gを4.4重量部用いた。第三工程において、成分（e）としてPP-3（BC03B）を25重量部用いた。実施例1と同様にして樹脂組成物を製造し、物性を評価した。組成を表3に示し、結果を表4に示す。

（実施例15）パーオキサイドを3重量部、架橋助剤を6.6重量部に変更した以外は実施例14と同様にして、樹脂組成物を製造し、物性を評価した。組成を表3に示す。結果を表4に示す。

【0080】（実施例16）前記第一～第三工程に従って樹脂組成物を製造した。第一工程において、成分（a）としてセプトン4055を100重量部、成分（b）としてPW-90を188重量部、成分（d）としてPE-1（V-0398CN）を2.1重量部、成分（c）としてP-140を42重量部、成分（e）として、PP-2（E2640）21重量部、成分（f）としてRS400を10重量部、抗酸化剤としてPEP-36を0.2重量部用いた。第二工程において、パーオキサイドとしてパーヘキサ25Bを2.6重量部、架橋助剤としてNKエステル3Gを5.7重量部、成分（d）としてEP-1（EP961SP）を2.1重量部用いた。第三工程において成分（e）としてPP-3（BC03B）を15重量部用いた。実施例1と同様にして樹脂組成物を製造し、物性を評価した。組成を表3に示し、結果を表4に示す。

【0081】（実施例17）前記第一～第三工程に従って樹脂組成物を製造した。第一工程において、成分（a）としてセプトン4055を100重量部、成分（b）としてPW-90を188重量部、成分（d）としてPE-1（V-0398CN）を2.1重量部、成分（c）としてP-140を42重量部、成分（e）として、PP-2（E2640）21重量部、成分（f）としてRS400を10重量部、抗酸化剤としてPEP-36を0.2重量部用いた。第二工程において、パーオキサイドとしてパーヘキサ25Bを2.6重量部、架橋助剤としてNKエステル3Gを5.7重量部、成分（d）としてPE-1（V-0398CN）を2.1重量部用いた。第三工程において、成分（e）としてPP

— 3 (BC03B) を 15 重量部用いた。実施例 1 と同様に樹脂組成物を製造し、物性を評価した。組成を表 3 に示し、結果を表 4 に示す。

【0082】

【表 3】

表 3

	成 分	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17
成分 (a)	SEPS	100	100	100	100	100	100	100	100	100
成分 (b)	PW-90	188	188	146	230	188	188	188	188	188
成分 (c)	P-140	42	42	42	42	42	42	42	42	42
成分 (d)	PE-1 LLDPE V-0398CN	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	2.1	2.1+2.1
	EP-1 EPR EP961SP								2.1	
成分 (e)	PP-1 PP R1100		10	10	10					
	PP-2 TPO E2640	21	0	0	0	60	21	21	21	21
	PP-3 PP BC03B	25	10	10	10	10	25	25	15	15
成分 (f)	RS400	10	10	10	10	10	10	10	10	10
パーオキサイド		2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2	3	2.6	2.6
架橋助剤		5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	4.4	6.6	5.7	5.7
抗酸化剤		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

【0083】

【表 4】

表 4

		実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17
硬度	(HDA15秒後)	30	30	30	29	31	30	29	30	30
硬度	(アスカ-C)	53	53	54	50	54	53	51	53	53
引張強度	(kg/mm <sup>2</sup> )	4.1	7.2	6.2	5.2	6.5	4.1	3.9	4.8	4.8
引張伸び	(%)	580	620	550	560	610	560	510	650	650
100%伸び応力	(kg/mm <sup>2</sup> )	0.8	1.8	1.5	1.4	1.6	0.9	1.1	1.1	1.1
100%永久伸び	(%)	7	8	6	6	8	6	6	8	8
反発弾性率	(%)	71	71	67	69	61	63	65	71	71
圧縮永久歪み	(70℃×22時間)	31	31	30	30	33	29	28	29	29
圧縮永久歪み	(100℃×22時間)	33	33	35	36	38	33	31	31	31
圧縮永久歪み	(120℃×22時間)	47	45	39	45	45	38	35	42	42
圧縮永久歪み	(140℃×22時間)	52	51	46	54	57	41	39	49	49
動摩擦係数		0.79	0.86			0.8	0.87	0.86	0.76	0.76
引張強度	(kg/mm)	15	20			32	32	33	15	15
引張強さ残率	(%)	84	84			75	87		85	85
100%伸び応力	(kg/mm <sup>2</sup> )									
重量変化率	(%)	36	36			35	37	36	35	35
体積変化率	(%)	34	34			33	34	34	33	33
ゲル分率	(%)	37	39			37	37	38	42	45
成形性		良	良	良	やや良	良	良	良	良	良
ベタツキ性		良	良	良	やや良	良	良	良	良	良
ブリードアウト性		◎	◎	◎	○	◎	○	◎	◎	◎

【0084】 (比較例 1) 前記第一～第三工程に従って樹脂組成物を製造した。第一工程において、成分 (a) としてセプトン 4055 を 100 重量部、成分 (b) として PW-90 を 156 重量部、成分 (d) として PE-1 (V-0398CN) を 4.2 重量部、成分 (e) として PP-2 (E2640) を 21 重量部、成分 (f) として RS400 を 10 重量部、抗酸化剤として

PEP-36 を 0.2 重量部用いた。第二工程において、パーオキサイドとしてパーヘキサ 25B を 2.6 重量部、架橋助剤として NKエステル 3G を 5.7 重量部用いた。実施例 1 と同様に樹脂組成物を製造し、物性を評価した。組成を表 5 に、結果を表 6 に示す。

【0085】 (比較例 2) 前記第一～第三工程に従って樹脂組成物を製造した。第一工程において、成分 (a)

としてセプトン4055を100重量部、成分(b)としてPW-90を156重量部、成分(d)としてPE-1(V-0398CN)を4.2重量部、成分(c)としてP-140を5重量部、成分(e)としてPP-2(E2640)を21重量部、成分(f)としてRS400を10重量部、抗酸化剤としてPEP-36を0.2重量部用いた。第二工程において、パーオキサイドとしてパーヘキサ25Bを2.6重量部、架橋助剤としてNKエステル3Gを5.7重量部用いた。実施例1と同様にして樹脂組成物を製造し、物性を評価した。組成を表5に、結果を表6に示す。

【0086】(比較例3)成分(c)のP-140を126重量部に変更した以外は比較例1と同様にして、樹脂組成物を製造し、物性を評価した。組成を表5に、結果を表6に示す。

(比較例4)成分(b)のPW-90を15重量部、成分(c)のP-140を42重量部に変更した以外は比較例1と同様にして、樹脂組成物を製造した。物性測定用の試験片が得られなかった。

【0087】(比較例5)成分(b)のPW-90を3

50重量部、に変更した以外は比較例4と同様にして、樹脂組成物を製造し、物性を評価した。組成を表5に、結果を表6に示す。

【0088】(比較例6)前記第一〜第三工程に従って樹脂組成物を製造した。第一工程において、成分(a)としてセプトン4055を100重量部、成分(b)としてPW-90を156重量部、成分(d)としてPE-1(V-0398CN)を4.2重量部、成分(c)としてP-140を126重量部、成分(e)としてPP-2(E2640)を21重量部、成分(f)としてRS400を10重量部、抗酸化剤としてPEP-36を0.2重量部用いた。第二工程において、パーオキサイドとしてパーヘキサ25Bを2.6重量部、架橋助剤としてNKエステル3Gを5.7重量部用いた。第三工程において、成分(e)としてPP-3(BC03B)を15重量部を用いた。実施例1と同様にして樹脂組成物を製造し、物性を評価した。組成を表5に、結果を表6に示す。

【0089】

【表5】

表 5

	成 分	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
成分(a)	SEPS	100	100	100	100	100	100
成分(b)	PW-90	156	156	156	15	350	156
成分(c)	P-140		5	126	42	42	126
成分(d)	PE-1	LLDPE V-0398CN	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2
	EP-1	EPR EP961SP					
成分(e)	PP-1	PP E1100					
	PP-2	TPO E2640	21	21	21	21	21
	PP-3	PP BC03B					15
成分(f)	RS400	10	10	10	10	10	10
パーオキサイド		2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
架橋助剤		5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7
抗酸化剤		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

【0090】

【表6】

表 6

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
硬度	(HDA15秒後)	23	22	13	55	10	26
硬度	(アスカー-C)	46	44	31	72	26	48
引張強度	(kg/mm <sup>2</sup> )	2.8	2.7	1.1	7.5	0.6	4.0
引張伸び	(%)	590	610	560	520	380	480
100%伸び応力	(kg/mm <sup>2</sup> )	0.5	0.5	0.4	1.6	0.1	0.4
100%永久伸び	(%)	6	6	6	7	5	9
反発弾性率	(%)	73	73	73	65	73	69
圧縮永久歪み	(70℃×22時間)	28	30	34	32	30	32
圧縮永久歪み	(100℃×22時間)	30	36	43	40	42	35
圧縮永久歪み	(120℃×22時間)	36	40	50	45	56	51
圧縮永久歪み	(140℃×22時間)	45	51	65	53	68	64
動摩擦係数		0.87					0.85
引張強度	(kg/mm)	10					8
引張強さ残率	(%)	81					80
100%伸び応力	(kg/mm <sup>2</sup> )	0.19					
重量変化率	(%)	98					27
体積変化率	(%)	35					34
ゲル分率	(%)	45					37
成形性		悪	悪	良	悪	悪	良
ベタツキ性		良	良	悪	良	悪	悪
ブリードアウト性		◎	◎	◎	◎	×	◎

【0091】(比較例7)前記第一～第三工程に従って樹脂組成物を製造した。第一工程において、成分(a)としてセプトン4055を100重量部、成分(b)としてPW-90を188重量部、成分(d)としてPE-1(V-0398CN)を4.2重量部、成分(e)としてPP-2(E2640)を21重量部、成分(f)としてRS400を10重量部、抗酸化剤としてPEP-36を0.2重量部用いた。第二工程において、パーオキサイドとしてパーヘキサ25Bを2.6重量部、架橋助剤としてNKエステル3Gを5.7重量部用いた。実施例1と同様にして樹脂組成物を製造し、物性を評価した。組成を表7に、結果を表8に示す。

【0092】(比較例8)前記第一～第三工程に従って樹脂組成物を製造した。第一工程において、成分(a)としてセプトン4055を100重量部、成分(b)としてPW-90を188重量部、成分(d)としてPE-1(V-0398CN)を4.2重量部、成分(c)としてP-140を126重量部、成分(e)としてPP-2(E2640)を21重量部、成分(f)としてRS400を10重量部、抗酸化剤としてPEP-36を0.2重量部用いた。第二工程において、パーオキサイドとしてパーヘキサ25Bを2.6重量部、架橋助剤としてNKエステル3Gを5.7重量部用いた。実施例1と同様にして樹脂組成物を製造し、物性を評価した。組成を表7に、結果を表8に示す。

【0093】(比較例9)前記第一～第三工程に従って

樹脂組成物を製造した。第一工程において、成分(a)としてセプトン4055を100重量部、成分(b)としてPW-90を188重量部、成分(d)としてPE-1(V-0398CN)を4.2重量部、成分(c)としてP-140を126重量部、成分(e)としてPP-2(E2640)を21重量部、成分(f)としてRS400を10重量部、抗酸化剤としてPEP-36を0.2重量部用いた。第二工程において、パーオキサイドとしてパーヘキサ25Bを2.6重量部、架橋助剤としてNKエステル3Gを5.7重量部用いた。第三工程において、成分(e)としてPP-3(BC03B)を25重量部を用いた。実施例1と同様にして樹脂組成物を製造し、物性を評価した。組成を表7に、結果を表8に示す。

【0094】(比較例10)前記第一～第三工程に従って樹脂組成物を製造した。第一工程において、成分(a)としてセプトン4055を100重量部、成分(b)としてPW-90を188重量部、成分(d)としてPE-1(V-0398CN)を4.2重量部、成分(e)としてPP-1(E1100)を10重量部、成分(f)としてRS400を10重量部、抗酸化剤としてPEP-36を0.2重量部用いた。第二工程において、パーオキサイドとしてパーヘキサ25Bを2.6重量部、架橋助剤としてNKエステル3Gを5.7重量部用いた。第三工程において、成分(e)としてPP-3(BC03B)を10重量部を用いた。実施例1と同



様にして樹脂組成物を製造し、物性を評価した。組成を表7に、結果を表8に示す。

【0095】（比較例11）前記第一～第三工程に従って樹脂組成物を製造した。第一工程において、成分（a）としてセプトン4055を100重量部、成分（b）としてPW-90を146重量部、成分（d）としてPE-1（V-0398CN）を4.2重量部、成分（e）としてPP-1（E1100）を10重量部、成分（f）としてRS400を10重量部、抗酸化剤としてPEP-36を0.2重量部用いた。第二工程において、パーオキサイドとしてパーヘキサ25Bを2.6重量部、架橋助剤としてNKエステル3Gを5.7重量部用いた。第三工程において、成分（e）としてPP-3（BC03B）を10重量部を用いた。実施例1と同様にして樹脂組成物を製造し、物性を評価した。組成を表7に、結果を表8に示す。

【0096】（比較例12）前記第一～第三工程に従って樹脂組成物を製造した。第一工程において、成分（a）としてセプトン4055を100重量部、成分（b）としてPW-90を230重量部、成分（d）としてPE-1（V-0398CN）を4.2重量部、成分（e）としてPP-1（E1100）を10重量部、成分（f）としてRS400を10重量部、抗酸化剤としてPEP-36を0.2重量部用いた。第二工程において、パーオキサイドとしてパーヘキサ25Bを2.6重量部、架橋助剤としてNKエステル3Gを5.7重量部用いた。第三工程において、成分（e）としてPP-3（BC03B）を10重量部を用いた。実施例1と同様にして樹脂組成物を製造し、物性を評価した。組成を表7に、結果を表8に示す。

【0097】

【表7】

表 7

成 分		比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
成分 (a)	SEPS	100	100	100	100	100	100
成分 (b)	PW-90	188	188	188	188	146	230
成分 (c)	P-140		126	126			
成分 (d)	PE-1 LLDPE V-0398CN	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2
	EP-1 EPR RP961SP						
成分 (e)	PP-1 PP E1100				10	10	10
	PP-2 TPO E2640	21	21	21	0	0	0
	PP-3 PP BC03B			25	10	10	10
成分 (f)	RS400	10	10	10	10	10	10
パーオキサイド		2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
架橋助剤		5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7
抗酸化剤		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

【0098】

【表8】

表 8

		比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
硬度	(HDA15秒後)	19	11	28	34	40	33
硬度	(アスカー-C)	41	29	50	55	60	55
引張強度	(kg/mm <sup>2</sup> )	2.5	0.9	3.5	7.5	6.8	5.4
引張伸び	(%)	620	580	560	620	520	540
100%伸び応力	(kg/mm <sup>2</sup> )	0.4	0.2	0.4	1.8	1.6	1.4
100%永久伸び	(%)	6	5	8	6	7	8
反発弾性率	(%)	73	73	71	69	65	67
圧縮永久歪み	(70℃×22時間)	27	32	33	32	32	34
圧縮永久歪み	(100℃×22時間)	32	45	38	33	36	41
圧縮永久歪み	(120℃×22時間)	41	58	56	46	41	52
圧縮永久歪み	(140℃×22時間)	49	68	63	53	49	62
動摩擦係数		0.88		0.82		0.88	0.87
引張強度	(kg/mm)	8		9		25	18
引張強さ残率	(%)	80		82		81	76
100%伸び応力	(kg/mm <sup>2</sup> )						
重量変化率	(%)	39		40		35	42
体積変化率	(%)	36		37		33	39
ゲル分率	(%)	39		33		43	38
成形性		悪	良	良	良	良	良
ベタツキ性		良	悪	悪	良	良	悪
フリーダウト性		◎	×	◎	◎	◎	△

【0099】

【発明の効果】本発明方法により得られる樹脂組成物は、超軟質であり、かつ圧縮永久歪み等のゴムの特性、

機械強度及び成形加工性に優れ、ベタツキがないので、自動車部品等の種々の分野において有用なものである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

弁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 8 K 5/01

C 0 8 K 5/01

5/14

5/14

C 0 8 L 23/00

L C N

C 0 8 L 23/00

L C N

L C P

L C P

L D D

L D D

57/02

L M J

57/02

L M J

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成 11 年 (1999) 7 月 27 日

【公開番号】特開平 9-151295

【公開日】平成 9 年 (1997) 6 月 10 日

【年通号数】公開特許公報 9-1513

【出願番号】特願平 7-331224

【国際特許分類第 6 版】

C08L 53/02 LLY  
LLV  
LLW

C08K 3/00  
5/00  
5/01  
5/14

C08L 23/00 LCN  
LCP  
LDD  
57/02 LMJ

【F I】

C08L 53/02 LLY  
LLV  
LLW

C08K 3/00  
5/00  
5/01  
5/14

C08L 23/00 LCN  
LCP  
LDD  
57/02 LMJ

【手続補正書】

【提出日】平成 10 年 5 月 27 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項 1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項 1】(a) ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック A の少なくとも 2 個と、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック B の少なくとも 1 個とからなるブロック共重合体、及び／又はこれを水素添加して得られる水添ブロック共重合体 100 重量部

(b) 非芳香族系ゴム用軟化剤 20～300 重量部

(c) 水添石油樹脂 10～100 重量部

(d) パーオキサイド架橋型オレフィン系樹脂、及び／又はそれを含む共重合体ゴム 1.0～100 重量部、及び

(e) パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂、及び／又はそれを含む共重合体 10～150 重量部を含み、有機パーオキサイドの存在下で架橋処理された熱可塑性エラストマー樹脂組成物

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項 4

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項 4】(a) ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック A の少なくとも 2 個と、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック B の少なくとも 1 個とからなるブロック共重合体、及び／又はこれを水素添加して得られる水添ブロック共重合体 100 重量部

(b) 非芳香族系ゴム用軟化剤 20～300 重量部

(c) 水添石油樹脂 10～100 重量部

(d) パーオキサイド架橋型オレフィン系樹脂、及び／又はそれを含む共重合体ゴム 1.0～100重量部

(e) パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂、及び／又はそれを含む共重合体10～150重量部を含む熱可塑性エラストマー樹脂組成物の製造方法において、成分(a)、成分(b)、成分(c)、成分(d)の少なくとも一部、及び成分(e)の一部を、有機パーオキサイドの存在下にて熱処理して架橋せしめ、ついでこの架橋物と成分(e)の残部又は成分(d)及び(e)の残部とを配合することを特徴とする熱可塑性エラストマー樹脂組成物の製造方法。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正内容】

【0004】これらのうちで、スチレン・ブタジエンブロックコポリマー(SBS)やスチレン・イソプレンブロックポリマー(SIS)などのポリスチレン系熱可塑性エラストマー樹脂は、柔軟性に富み、常温で良好なゴム弾性を有し、かつ、これらより得られる熱可塑性エラストマー樹脂組成物は加工性に優れている。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の好ましい態様としては、

(1) (a) ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAの少なくとも2個と、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBの少なくとも1個とからなるブロック共重合体、及び／又はこれを水素添加して得られる水添ブロック共重合体 100重量部

(b) 非芳香族系ゴム用軟化剤 20～300重量部

(c) 水添石油樹脂 10～100重量部

(d) パーオキサイド架橋型オレフィン系樹脂、及び／又はそれを含む共重合体ゴム 1.0～100重量部、及び

(e) パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂、及び／又はそれを含む共重合体10～150重量部を含み、有機パーオキサイドの存在下で架橋処理された熱可塑性エラストマー樹脂組成物、(2)更に、(f)無機充填剤0～100重量部を含む上記(1)に記載の熱可塑性エラストマー樹脂組成物、(3)更に、エチレン性不飽和基を有するモノマーである架橋助剤0.1～10重量部を含む上記(1)又は(2)に記載の熱可塑性エラストマー樹脂組成物を挙げることができる。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】また、本発明の好ましい態様としては、

(4) (a) ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAの少なくとも2個と、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBの少なくとも1個とからなるブロック共重合体、及び／又はこれを水素添加して得られる水添ブロック共重合体 100重量部

(b) 非芳香族系ゴム用軟化剤 20～300重量部

(c) 水添石油樹脂 10～100重量部

(d) パーオキサイド架橋型オレフィン系樹脂、及び／又はそれを含む共重合体ゴム 1.0～100重量部

(e) パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂、及び／又はそれを含む共重合体10～150重量部を含む熱可塑性エラストマー樹脂組成物の製造方法において、成分(a)、成分(b)、成分(c)、成分(d)の少なくとも一部、及び成分(e)の一部を、有機パーオキサイドの存在下にて熱処理して架橋せしめ、ついでこの架橋物と成分(e)の残部又は成分(d)及び(e)の残部とを配合することを特徴とする熱可塑性エラストマー樹脂組成物の製造方法、(5)更に、(f)無機充填剤

0～100重量部を任意の段階で配合する上記(4)に記載の製造方法、(6)成分(e)のうち少なくとも3重量部が有機パーオキサイド存在下での熱処理に付され、かつ少なくとも5重量部が該熱処理後に配合される上記(4)又は(5)に記載の製造方法、(7)成分(d)の少なくとも半分が上記熱処理に付される上記(4)乃至(6)のいずれか一つに記載の製造方法、

(8)架橋を、エチレン性不飽和基を有するモノマーである架橋助剤の存在下で行う、上記(4)乃至(7)のいずれか一つに記載の製造方法を挙げることができる。

(8)架橋を、エチレン性不飽和基を有するモノマーである架橋助剤の存在下で行う、上記(4)乃至(7)のいずれか一つに記載の製造方法を挙げることができる。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】本発明で用いる水添石油樹脂は、完全水素添加されたものが好ましい。部分的に水素添加されたものは、熱安定性と耐候性の点で劣る傾向にある。成分(c)の配合量は、成分(a)100重量部に対して10～100重量部、好ましくは10～80重量部である。100重量部を越えると得られた組成物のさらなる軟質化が認められにくくなるばかりでなく、石油樹脂の粘着付与剤としての特徴が顕著になり、且つ組成物の機械的性質が低下する。10重量部未満では、比較例1及び2に示すように成形性(外観)が悪い。また、水素添加されていない石油樹脂を用いると、得られた組成物の熱安定性が悪く、本発明の目的を達成できない。

## 【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

【補正内容】

【0042】本発明において、成分(e)の一部、好ましくは少なくとも3重量部が有機パーオキサイド存在下での熱処理に付され、そして成分(e)の残部、好ましくは少なくとも5重量部が該熱処理後に配合されることが望ましい。このように成分(e)を分割して加えることにより、各成分が均一に分散するので、成形品の表面でのベタツキがなくなるとともに成形性が良好になる。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0056

【補正方法】変更

【補正内容】

【0056】第一工程において、まず成分(a)、成分(b)、成分(c)、成分(d)の少なくとも一部、及び成分(e)の一部、場合により、更に抗酸化剤、光安定剤、着色剤、難燃剤等の各種添加剤及び成分(f)を予め熔融混練する。混練方法としては、ゴム、プラスチックなどで通常用いられる方法であれば満足に使用でき、例えば、一軸押出機、二軸押出機、ロール、バンバリーミキサーあるいは各種のニーダーなどが用いられる。この工程により、各成分が均一に分散された組成物を得ることができる。